

669.12.049.4:662.769.22:661.96
H₂O-H₂-O₂混合ガス雰囲気中における

鉄の浮遊帯溶融精製*

中 村 正 久**・坂 木 庸 晃***

Floating Zone-Refining of Iron in the Atmosphere
of H₂O-H₂-O₂ Gas Mixture

Tadahisa NAKAMURA and Tsuneaki SAKAKI

Synopsis:

Zone-refining of iron was tried with the oxidization refining. The original material was vacuum-melted iron. The atmosphere of zone-refining was the wet or dry hydrogen. The results obtained are summarized as follows:

- (1) Zone-refining in dry hydrogen was not effective.
- (2) Zone-refining in wet hydrogen was effective and the value of electrical resistivity ratio $\rho_{RT}/\rho_{4.2^\circ K}$ of 123 was obtained after one pass refining.
- (3) Materials coated with CaO-SiO₂ oxide mixture was zone-refined in wet hydrogen and the ratio $\rho_{RT}/\rho_{4.2^\circ K}$ became to the value of 157, showing the highest purity in the present study.
- (4) From (2) and (3), it is supposed that the purification of iron is dependent upon the oxidation refining.
- (5) Non-metallic inclusions were included in the vacuum-melted iron but removed effectively during zone-refining.
- (6) Zone-refined iron in wet hydrogen had very low lower yield stress of 13.2 kg/mm² and very low amount of increment of flow stress due to work hardening of 2.5 kg/mm² during the strain of 5 to 10 per cent.

(Received July 25, 1968)

1. 緒 言

真空溶解鉄を浮遊帯溶融精製（以下帯精製と略す）して純度をあげるときの精製効果は素材の化学成分、精製速度、精製回数および雰囲気によつて大きな影響を受ける。(1)精製速度は遅いほど、精製回数は多いほど精製効果はあがり、(2)雰囲気としては真空、乾水素または湿水素雰囲気などが選ばれているが、とくに湿水素雰囲気の場合は他の雰囲気の場合に比べて精製効果が著しい^{1,2)}、(3)帯精製にける素材としては脱酸した鉄を用いるよりも酸素を多量に含む鉄を用いるほうが精製効果が著しい³⁾、などの報告がある。この研究では湿水素雰囲気の優秀性と酸素を内蔵する素材の優秀性に着目し鉄の帯精効果と不純物元素の酸化反応の関係を調べ、そのような考えのもとで行なつた実験結果と対応させその妥当性を確認した。

2. 帯精製法に関する考察

2.1 偏析にもとづく精製効果

偏析を利用した帯精製に関しては PFANN³⁾がくわしく述べている。この場合、不純物元素の偏析係数の値が小

さいほど精製効果があがり、1に近いほど効果は薄れる。

Ge や Si の場合は不純物元素の偏析係数の値が1より

十分小さい(10⁻²以下)元素が多く、帯精製の効果が十分あがることがよく知られている。例外として、Si中に含まれるBは偏析係数の値が大きく(0.8~0.9)帯精製ではきわめて除去されがたいことも衆知の事実である。鉄に含まれる不純物元素の偏析係数の値は Table 1 に示すように1に近いものが大部分である。偏析係数の値が0.1の不純物元素の場合でも濃度が1/2以下に下るのは溶融帯の長さ(この実験では0.8cm)の6倍(4.8cm)にすぎない。したがつて鉄の場合は偏析にもとづく精製効果は期待できない。

2.2 電解鉄に含まれる不純物元素および電解鉄を真空溶解するときに混入する不純物元素

素材の電解鉄またはそれを真空溶解した鉄に含まれる不純物元素の分析例を Table 1 に示す。素材に含まれる不純物元素としては As, Pb (1~10 ppm); C, H,

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和43年7月25日受付

** 東京工業大学工学部 工博

*** 東京工業大学工学部

Table 1. Impurity elements contained in electrolytic irons and vacuum melted iron (in ppm), and the distribution coefficient values of impurity elements in iron.

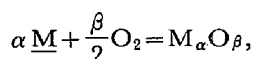
Impurity elements	Electrolytic iron made by Showa Denko Co. ⁶⁾			Vacuum melted iron (original material of zone refining)	Distribution coefficients ⁵⁾
	F-class	M-class	Re-electrolytic		
Al				60*	
As	5	3			0.4
B				⊙	0.07
C	30	50	40	30*or 50+	0.2
Ca				⊙	
Cl	430				
Co	90	100	100		0.8
Cu	60~70	40	40	⊙	0.4
H	10~30	40~50		1.2	0.5
Mg					
Mn	30~40	50	40		0.1
Mo				⊙	
N	25~35	13~16		11	
Ni	40	50	50		0.3
O	1000~3000	800~1500		125°	~0.2
P	30	40	30		0.05
Pb	3~7	1~4			
S	20	50	40	10*	0.08
Si	30	50	40	70*	0.5
Ti				⊙	0.5
Zn	10~30	25~30			

* by quantumeter, + by chromatic analysis, ° by vacuum fusion, ⊙ detected by optical analysis

Mn, N, Ni, P, S, Si, Zn(10~50ppm); Co, Cu(50~200ppm); Cl, O(200 ppm 以上), 真空溶解によつて混入してくると考えられる元素には Al, Ca および Mg がある。

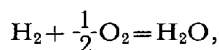
2.3 酸化精錬

電解鉄に含まれている不純物元素のなかには酸化されやすい元素がある。したがつて水蒸気を主体とした $H_2O-H_2-O_2$ 混合ガス雰囲気中で帯精製を行なえば酸化されやすい不純物元素を酸化物として除去できる見込みがある。鉄に溶けている不純物元素 M の酸化反応は、



$$\log \frac{a_{M_\alpha O_\beta}}{a_M p_{O_2}^{\beta/2}} = \frac{-\Delta F_1}{4.575T} \quad \dots\dots\dots (1)$$

雰囲気ガスの平衡は、



$$\log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}} = \frac{-\Delta F_2}{4.575T} \quad \dots\dots\dots (2)$$

で与えられる。ここで $M_\alpha O_\beta$ は生成した酸化物、 a_M および $a_{M_\alpha O_\beta}$ はそれぞれ M および $M_\alpha O_\beta$ の活量を表わし、 p_{H_2} , p_{O_2} および p_{H_2O} は雰囲気ガスを構成している H_2 , O_2 および H_2O の分圧、 T は熔融帯およびそれに接している雰囲気ガスの温度 (推定温度 1850°K), ΔF_1 は酸化物 $M_\alpha O_\beta$ の生成の自由エネルギー、 ΔF_2 は H_2O の生成の自由エネルギーを表わす。酸化物 $M_\alpha O_\beta$

が孤立した相をなす ($a_{M_\alpha O_\beta} = 1$) と仮定して、溶鉄中に残留する不純物元素 M の活量 a_M と雰囲気ガスの組成との関を計算によつて求めた結果を Fig. 1 に示す。この計算に必要なデータは文献 8) から引用した。同図から雰囲気ガスの酸素分圧が高いほど溶鉄中の不純物元素の活量が低下して精製効果が高まることがわかる。実験は Fig. 1 に B で示した雰囲気 ($p_{H_2O} = 0.2$, $p_{H_2} = 0.8$, $p_{O_2} = 10^{-9.3} \text{ atm}$) で行なつた。この雰囲気では Al, Zr, Ce, Ca, Ti, Be, Ba, Mg は ppm 程度まで除去可能である。Si は活量係数が約 0.001⁸⁾ であるため ppm 程度まで除去できるとは考えられない。真空溶解に用いるるつぼの成分である Ca, Al, Mg が ppm 程度まで除去されることは大変都合なことである。

生成した酸化物が相互に溶けあえば、酸化物の活量 $a_{M_\alpha O_\beta}$ が 1 より小さくなるので、(1) 式の関係にしたがつて不純物元素の活量 a_M も低下し、精製効果はさらに高まると考えられる。したがつて試料の表面にあらかじめ造スラグ剤として酸化物 (Fig. 1 の左寄りに示された酸化物が適当) を塗付しておいて帯精製すれば⁹⁾, スラグの中に不純物元素から生成した酸化物 $M_\alpha O_\beta$ が溶けこみ酸化物の活量が大幅に低下し、これに対応して不純物元素の活量も大幅に低下すると考えられる。したがつて造スラグ剤を使えば、使わない場合に比べてかなりよい精製効果が期待できる。

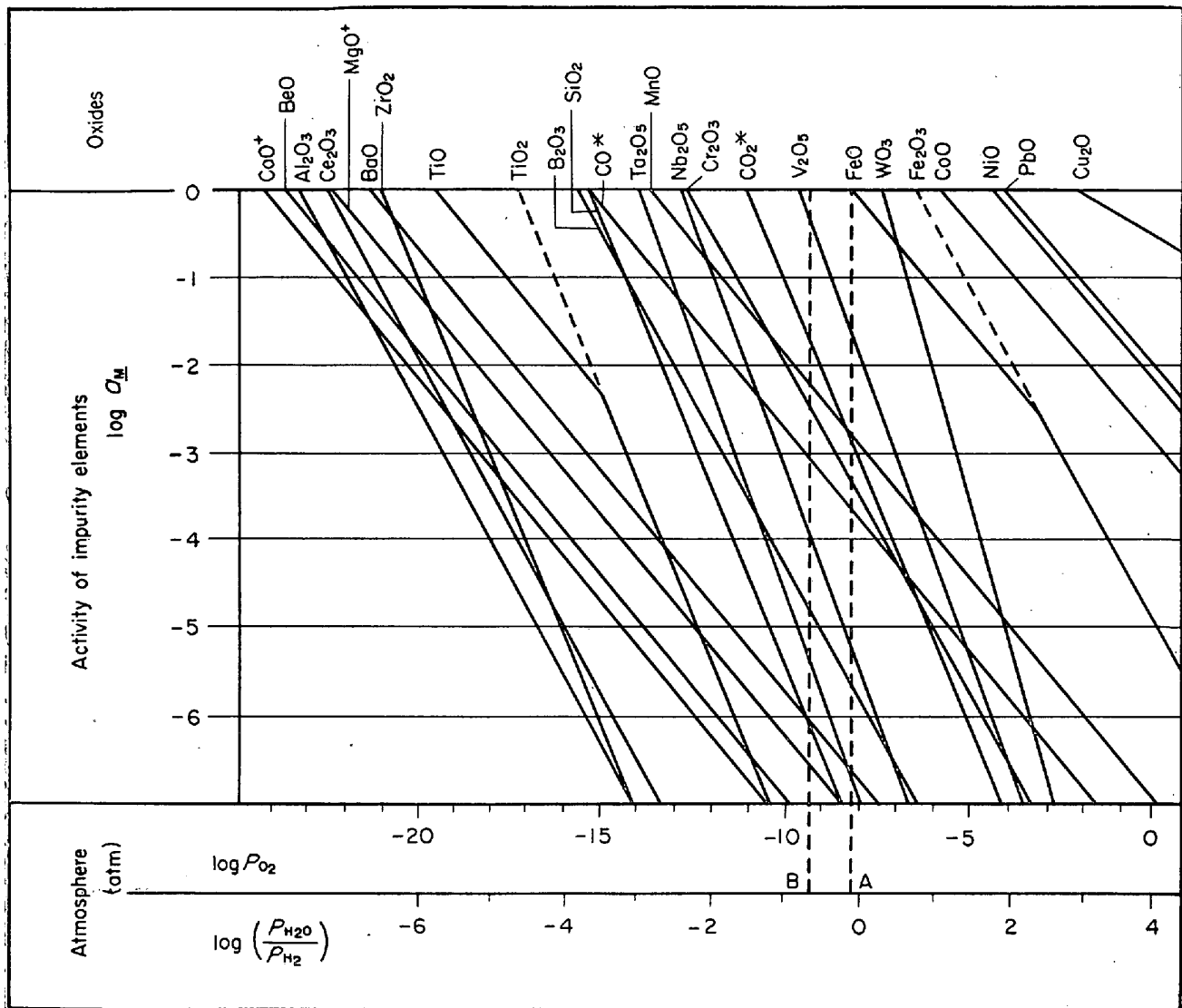


Fig. 1. Relationship between the activities of the impurity elements and the compositions of the atmosphere. * in the case of p_{CO} or $p_{CO_2}=1$ atm, + roughly estimated.

3. 帯精製の実験

3.1 素材

この実験では昭和電工製塩酸塩電解鉄 (Table 1 に F-class で示したもの) を原料とし、マグネシアをつばを用いた真空溶解炉で溶解し、C脱酸を施し、鑄鉄製の鑄型に鑄込んだ。熱間鍛造、熱間圧延、冷間スウェーjing加工および冷間線引きをへて $1.0\text{ cm } \phi$ の丸棒に仕上げた。この丸棒を帯精製の素材とした。その化学組成は Table 1 に示すとおりである。

3.2 帯精製の装置と精製条件

帯精製の装置は自家製で高周波加熱 (450 kHz , 10 kW) 外熱式である。精製される試料の形状および寸法は $1.0\text{ cm } \phi$ の丸棒で長さは約 15 cm である。溶融帯の長さは約 0.8 cm 、その温度はおおよそ 1850° K である。精製雰

囲気は $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2-\text{O}_2$ 混合ガス雰囲気である。Fig. 1 によれば $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ の比が大きいほど精製効果があがると予想されるので、最初は同図の A で示した雰囲気を選んだ。しかしこの場合は酸素の分圧が高過ぎる (約 $10^{-8.2}\text{ atm}$) ため溶融帯の表面張力が低下して溶融帯の保持がきわめて困難であつた。結局溶融帯の保持が楽にできるところまで酸素分圧を下げ、B で示した雰囲気を最終的に選んだ。この組成のガスは水温 $60\sim 65^\circ\text{ C}$ の温水タンクの中に H_2 ガスを吹きこんで作った。帯精製装置はじめ混合ガスの通路はすべて保温処置を施して $70\sim 80^\circ\text{ C}$ に保ち水蒸気の凝縮を防いだ。雰囲気ガスの流量は帯精製装置の出口で測定して約 100 cm/min であつた。精製速度は遅いほどよいという報告があるので $0.6\sim 5\text{ mm/min}$ の範囲で試みた。最終的には実験操作の都合により 1 mm/min を採用した。

3.3 精製速度と残留酸素の関係

Fig. 1 に B で示した雰囲気におかれた溶鉄は平衡状態において約 700 ppm の酸素を溶解する⁹⁾. この酸素が精製ずみの試料の中に残つてははなはだ都合が悪い.

Table 2 の No 1~5 の試料ではおもに精製速度と残留酸素の関係を調べた. 化学分析値から精製速度が遅いほど酸素の除去がよく行なわれることがわかる. H と C は精製速度に関係なく, N は速度が遅いほど除去されることがわかる.

3.4 雰囲気と造スラグ剤の効果

Table 2 の No 6 と 7 の試料では雰囲気の効果 No 8 の試料では造スラグ剤の効果調べた. 精製速度はいずれの場合も 1 mm/min であった. No 6 の場合, 雰囲気は Fig. 1 に B で示したもので精製回数は 1 回であった. 精製中は熔融帯が先に進むにつれて熔融帯の表面に酸化物が浮かびあがりやがて熔融帯の全表面をおおうほどに成長した. No 7 の場合, 第 1 回目の精製は No 6 と同じである. このあと試料の表面に浮かびあがった酸化物をグラインダーで削り落とし化学研磨を施して表面を清浄にした. ひき続き第 2 回目の精製を行なった. 雰囲気は乾水素で市販のボンベ詰めの水素をそのまま用いた. No 8 の場合, 素材の表面に造スラグ剤を塗付してから帯精製を行なった. 造スラグ剤は $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ がモル比で 1:1 のとき融点が最も低いスラグができる⁹⁾. ことに着目してこの組成に決めた. 具体的には試薬一級の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とナインナインの高純度 Si をめのう乳鉢で擦り潰しよく混合し少量の脱イオン水を加えてよく練りあわせて素材の表面に塗付し (厚さ約 0.5 mm) 自然乾

燥した. 帯精製の方法は No 7 の場合と同じであった. 造スラグ剤のため熔融帯の観察が困難であり実験操作がむずかしいという欠点があった.

3.5 純度の判定

No 6~8 の試料の純度を調べる目的で, 電気抵抗の測定および発光分光分析を行なった. 3 種類の試料および素材の中央部から 5 mm ϕ $\times$ 30 mm l の丸棒を 2 本ずつ削り出した. 各試料から 1 本ずつ取り真空焼鈍を施して機械加工の影響を除いた. No 6~8 の試料の残りの 1 本ずつは 700°C で 24hr 湿水素焼鈍を施して C, N を除去した¹⁰⁾. この 7 種類の試料について, 室温および 4.2°K における電気抵抗を測定しその比を求めた. 結果は Table 2 に示すとおりである. 真空焼鈍の試料についてみると No 6 と 7 はほぼ同じ抵抗比を示しており, No 7 の第 2 回目の乾水素中での帯精製は効果がないことを示している. No 6 と 8 の抵抗比から造スラグ剤が精製効果を促進していることがわかる. 湿水素焼鈍を施した試料は真空焼鈍の試料に比べて純度が高いことがわかる. つまり No 6~8 の帯精製では C, N の除去が不十分であることを示しており前に述べた No 1~5 の実験結果とよく一致する. 電気抵抗測定ずみの試料で発光分光分析を行なった. その結果を Table 2 に示す. 存在を認められた元素は Al, As, B, Ca, Cu, Mo, Mg, Si および Ti の 9 元素であった. 不純物元素の含有量が少なく定量的に表わせないので, おのおの元素について濃度の高い試料から低い試料の順に 1~4 の番号をあてはめた. As は例外であるが各元素とも帯精製後は素材に比べて濃度が低下している. とくに造スラグ剤を塗付

Table 2. The effects of zone refining on the chemical analysis, optical analysis and electrical resistivity.

Specimen No	Conditions of zone refining				Chemical analysis (wt. ppm)							Optical analysis※										Resistivity ratio $\rho_{RT}/\rho_{4.2^{\circ}\text{K}}$
	1st zone pass		2nd zone pass		C	N	O	H	Si	S	Al	Al As B Ca Cu Mo Mg Si Ti										
	Atmosphere	Zone speed (mm/min)	Atmosphere	Zone speed (mm/min)																		
Original					30* 50*	11	125°	1.2	70* 10*	60*		1	×	1	1	1	1	1	1	1	108	
1	$p_{\text{H}_2\text{O}}=0.2$ $p_{\text{H}_2}=0.8$ $p_{\text{O}_2}=10^{-9.3}$ atm	5			30*	9	144°	1.6														
2		1.25			30*	2	91°	1.4														
3		1.25			30*	9	89°	1.5														
4		0.6			30*	2	27°	1.2														
5		0.6			30*	2	56°	1.2														
6	ditto	1										2	1	4	2	3	2	2	2	3	123 $\odot$ 176 $\odot$	
7	ditto	1	dry H ₂ 1 atm	1								3	3	2	3	2	4	3	×	2	127 $\odot$ 153 $\odot$	
8	ditto	1	ditto	1								4	2	3	4	4	2	4	×	4	157 $\odot$ 186 $\odot$	

* By quantometer + By chromatic ° By vacuum fusion ※ Figures show the sequence of line intensity
x Not detected ⊙ As zone refined ⊙ Annealed in wet-hydrogen after zone refining.

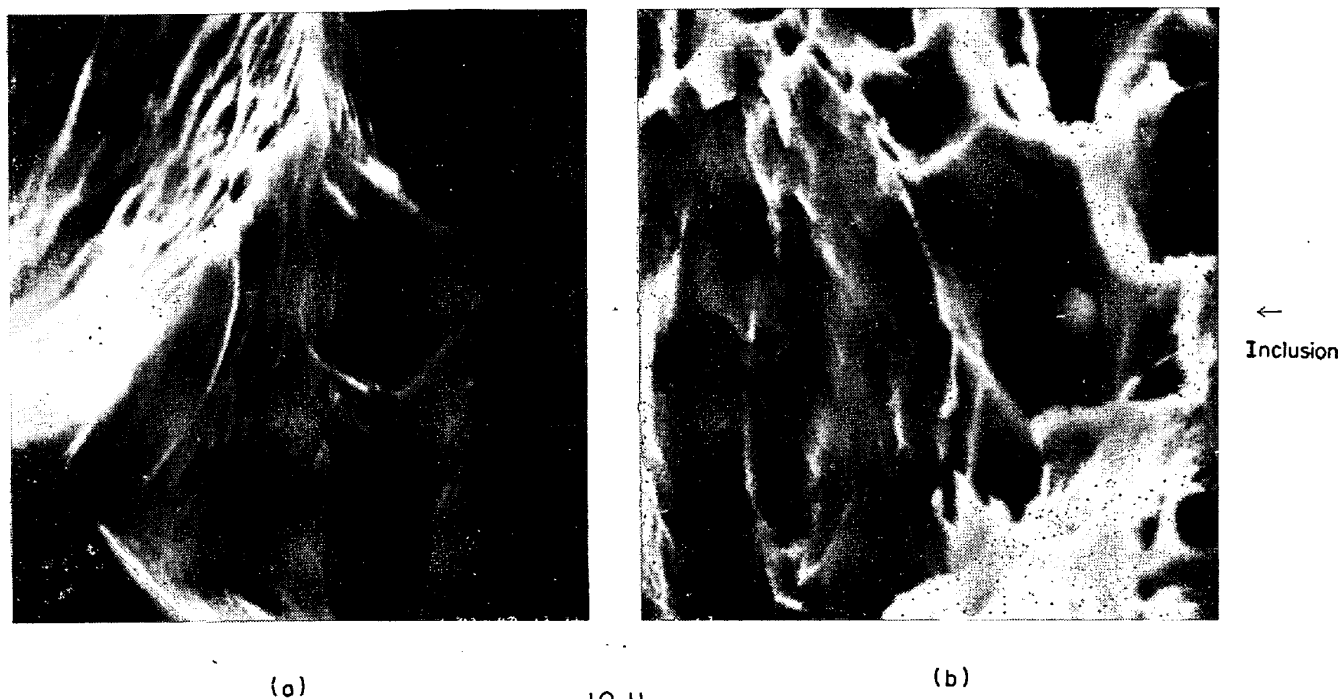


Photo. 1. Scanning electron micrographs of the fractured surfaces of zone-refined and vacuum-melted irons. Tensile temperature was room temperature and strain rate 1.8×10^{-4} per second. (a) zone-refined iron: no inclusions were seen. (b) vacuum-melted iron: inclusions were seen.

した試料の純度が高いことがわかる。次に帯精製のとき試料の表面に浮かび出た酸化物の組成をX線マイクロアナライザーで調べた¹¹⁾。酸化物は No 6 の試料から採取した。分析の結果 Ca, Co, Cu, Fe, Ga, Mn, Si, Sr, Ti, V, Zr が検出された。これらのうち Ca, Cu, Si, Ti は発光分光分析で減少が確認されている元素である。帯精製による介在物の除去を調べる目的で、引張試験片(室温引張, 歪速度 $1.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, 結晶粒径 42μ)の破面を走査型電子顕微鏡で観察した。Photo. 1 に示すとおり素材の破面には介在物がみられるが帯精製鉄(精製条件は No 7 と同じ)にはみられない。介在物の除去は湿水素雰囲気に限らず乾水素中であつてもよく、ただ精製速度が遅ければ(約 2 mm/min 以下)認められる¹²⁾。

4. 帯精製鉄の機械的性質

No 7 と同じ条件で帯精製された鉄を冷間プレスおよび冷間圧延により 1 mm 厚の板に仕上げ、この板から短冊状引張試験片(平行部 28 mm , 幅 5 mm , 厚さ 1 mm , 肩付き)を切り出し、 580°C で真空焼鈍し結晶粒径を 42μ とした。素材も同様な処理により同じ結晶粒径の引張試験片を作った。両者をインストロン型引張試験機で引張りその結果を比較した。引張温度は 0°C および -78°C , 引張速度は 0.3 mm/min (歪速度にして 1.8×10^{-4}

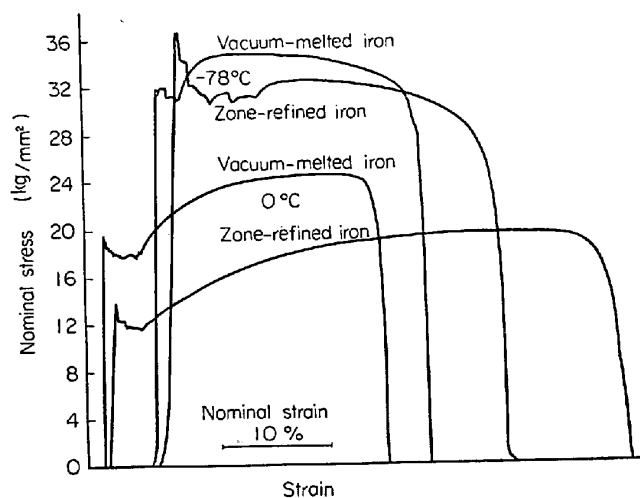


Fig. 2. Stress-strain curves of zone-refined and vacuum-melted irons at the tensile temperature 0°C and -78°C under the strain rate of 1.8×10^{-4} per second. Grain diameters were about 42μ .

sec^{-1}) であつた。

引張の応力歪曲線を Fig. 2 に示す。 0°C 引張における帯精製鉄の下降伏応力は 13.2 kg/mm^2 であつて素材の電解鉄の値より 5.5 kg/mm^2 低い。加工硬化は 5% 伸びから 10% 伸びに至る間の流れ応力の増加分で表わ

すと、帯精製鉄では 2.5 kg/mm^2 であり、素材の 3.6 kg/mm^2 に比べて十分低い値を持つ。 -78°C 引張の場合は下降伏応力はほぼ等しいが、加工硬化は帯精製鉄のほうが小さい。常温引張における下降伏応力および加工硬化量は従来の報告⁷⁾ に比較して2回精製した鉄としてはかなり低い値を持っている。これは能率のよい精製が行なわれたことを示している。

5. 結 言

酸化精錬による鉄の精製という立場に立つて鉄の浮遊帯溶融精製を検討した。真空溶解鉄を素材として、 H_2O を主体とする雰囲気中で精製した。その結果は次のように要約できる。

- (1) 乾水素中での帯精製は効果がない。
- (2) 湿水素中での帯精製は有効で、純度のよい鉄ができる。その鉄は電気抵抗の値 $\rho_{RT}/\rho_{4.2^\circ\text{K}}$ が 123 である。
- (3) 造スラグ剤 CaO-SiO_2 を塗付してから湿水素中で帯精製した鉄は $\rho_{RT}/\rho_{4.2^\circ\text{K}}$ の値が 157 で、本実験中最も純度のよい鉄である。
- (4) (2)(3)で述べたことから、酸化精錬が精製効果に対して重要な役割をはたしていると想像できる。
- (5) 酸化されやすい不純物元素が除去されることは計算から予想されたとおりであるが、試料の表面に浮き出た酸化物の中には酸化されがたい不純物元素も含まれている。
- (6) 精製速度が遅いほど残留酸素量は減少する。
- (7) C, N は帯精製では除去しにくい。
- (8) 帯精製鉄は 0°C 引張において 13.2 kg/mm^2 という下降伏応力を持ち、素材の真空溶解鉄の値に比べて

5.5 kg/mm^2 低い。5%伸びから10%伸びに至る間の加工硬化量は帯精製鉄では 2.5 kg/mm^2 であり、素材の値 3.6 kg/mm^2 に比べて低い。

本実験を行なうにあたり、帯精製装置の設計、操作法および電気抵抗の測定までお世話になりかつ有益な助言をして下さった金属材料技術研究所の田村良雄氏、装置の一部の製作ならびに真空溶解をして下さった石川島播磨重工業(株)研究所の雑賀善規部長および山崎康久課長試料の加工をして下さった日本鉱業(株)の有泉仁勇主任技師長に深く感謝いたします。化学反応に関して有益な助言をして下さいました東京工業大学の後藤和弘助教授に深く感謝いたします。卒業研究として実験を積極的に進めて下さった肥後矢吉、平井興二郎両君の労を多いたします。

文 献

- 1) 吉田, 田村: 日本鉄鋼協会純鉄グループ資料, 昭和42年6月
- 2) 浅田, 八木, 福塚: 日本鉄鋼協会純鉄グループ資料, 昭和42年6月
- 3) W. G. PFANN: J. Metals, 194 (1952), p. 747
- 4) 渡辺監修: 半導体ハンドブック, (昭和38年), p. 76, オーム社
- 5) M. HANSEN: Constitution of binary alloys, 2nd edition (1958), McGraw-Hill
- 6) 昭和電工社資料
- 7) 大庭: 日本金属学会誌, 30 (1960), p. 958
- 8) J. F. ELLIOT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, (1963)
- 9) 後藤: 私信
- 10) J. R. Low, Jr. and M. GENSAMER: Trans. AIME, 158 (1944), p. 207
- 11) 肥後: 東京工業大学卒業論文, (昭和43年3月)
- 12) 田中: 東京工業大学大学院修士論文および私信, (昭和43年3月)